



TITLE:

6. Ag-Mg合金の逆位相長周期構造 の形成過程(パターン形成、運動と 統計,研究会報告)

AUTHOR(S):

藤野, 豊

CITATION:

藤野, 豊. 6. Ag-Mg合金の逆位相長周期構造の形成過程(パターン形成、
運動と統計,研究会報告). 物性研究 1988, 50(3): 306-314

ISSUE DATE:

1988-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/93112>

RIGHT:

6. Ag-Mg合金の逆位相長周期構造の形成過程

東北大・工 藤野 豊

1. 要旨

本研究では、Ag-Mg合金の逆位相長周期構造が無秩序相からどのような経過を辿り形成されるかを透過型電子顕微鏡観察により調べた。観察の結果、無秩序相から逆位相長周期構造 ($M \simeq 2$) が形成される過程は通常の一次の相転移の場合における様な核生成・成長の機構とは異なり、まず初めに、逆位相長周期構造とほぼ同じ平均周期を持つ規則化した部分と無秩序の部分が層状をなしている準安定な構造が形成され、その後、次第に秩序化が進行して逆位相長周期構造が出現するという機構によることがわかった。さらに、ここで初めて見出された、規則化した部分と無秩序の部分が層状をなしている新しい構造は、Fermi面の(110)方向の平らな部分におけるネスティングに起因して生じるものと解釈されることを示した。

2. 研究の背景

合金の逆位相長周期構造に関しては、これまで極めて多くの研究が、主としてX-線および電子線の回折を手段としてなされて来た。¹⁾ また、近年になつて、高分解能電子顕微鏡を用いた研究も多く成されている。²⁾

合金の逆位相長周期構造は、最密構造を持つ規則合金において周期的に逆位相境界が入ることにより生ずる変調構造としてとらえることができる。長周期構造の周期は、慣例的に、回折により得られる1つの逆位相領域中に含まれる、通常の規則格子の単位格子を単位として測った格子の数 M で表される。 M の値は必ずしも整数であるとは限らず、また、通常の意味での周期は $2M$ になる。

合金において長周期構造が形成されるその起源は、Fermi面の(110)方向の平らな部分におけるネスティングによるFermi面効果として説明されている。^{3, 4)} この立場からは、合金の長周期構造は、変調モードは異なるものの層状遷移金属ダイカルコゲナイドの場合と同様に電荷密度波が形成されることによると解釈することができる。⁵⁾ また、実験的に得られる M の値は、合金の電子の数と原子の数の比から求められる、(110)方向の $2k_F$ の大きさを持つた2つ(AB型合金)または4つ(A_3B 型合金)のQ-ベクトルの重ね合わせから求められる M の値とよく一致する。^{1, 3)} (以下では $2k_F$ から求まる M の値を理論的 M 値と呼ぶことにする。)

一方、最近になつて異なる観点、即ち、競合する短距離力が一方向に存在すると考える(A

NNNIモデル) ことにより、実験的に観察される種々の型の逆位相長周期構造の安定性および温度依存等を説明しようとする理論が提出された。⁶⁾ この理論は、幾つかの興味のある結果を与えており合金の長周期構造の安定性の探求に新しい光を投げかけたものとして評価出来る。

ところで、合金の長周期構造は秩序-無秩序相転移温度以下の温度領域に秩序相として見られる構造であるが、よく知られているように、秩序-無秩序相転移温度以上の温度領域にある合金固溶体においても、短範囲規則構造がかなり普遍的に存在する。この合金固溶体における短範囲規則構造に関してもX-線回折および電子顕微鏡を手段として多くの研究が行われ、短範囲規則構造の具体的描像の1つとしてのマイクロ・ドメインの存在が確実視されるに至っている。⁷⁾ 更に、マイクロ・ドメインの存在は、合金の一次相転移に伴うゆらぎによるものでありFermi面の特異性を反映したものであるとして $2k_F$ との密接な関連が指摘されている。^{8, 9, 10)}

以上に述べたように、秩序-無秩序相転移温度をはさんで無秩序相および秩序相の両方にFermi面効果によると解釈される現象が観測されているわけであるが、この2つの現象は、無秩序相である合金の固溶体から秩序相である長周期構造が形成される時に互いにどのように関連し合っているのだろうか。また、長周期構造の形成過程を調べることにより、逆に長周期構造の成因に関する新たな知見が得られないものであろうか。これが本研究を計画した動機の1つである。

最近になって、秩序-無秩序相転移の際の前駆現象、あるいは時間発展を理解するための研究も多くなされており、興味ある結果が得られている。¹¹⁾ しかしながら、これらの研究の多くは、X線、中性子線あるいは電子線の回折を手段として、 k 空間での像を観測したものであり、ある程度広い範囲にわたる系の平均構造に関する情報を与えている。ところで秩序化の過程は合金結晶内のあらゆる場所で必ずしも均一に起こっているわけではなく、通常、核の生成と成長という過程を辿ることも多く、むしろ不均質な現象である。従って、実空間で観察することも重要になる。

本研究では、Ag-Mg合金の逆位相長周期構造が無秩序相から形成される過渡的過程を、透過型電子顕微鏡を用い、高分解能格子構造像、暗視野像および電子回折図形を撮影することにより、 k -空間と実空間の両面から調べたものである。

3. 実験方法

本研究では、主としてAg-23at%Mg合金とAg-24at%Mg合金試料を観察した。試料の作成方法および熱処理条件は以下のものであった。まず、銀とマグネシウムを高純度のアルミナ坩堝に入れ透明石英カプセル中に封入した。その際、試料物質が溶解する前に酸

化あるいは蒸発するのを軽減する目的で、石英カプセル中にはタンタル薄につつんだジルコニウム薄板と1/3気圧のアルゴンを同封した。次に、この様にして、通常の電気炉を用いて溶解後920℃から氷水にカプセルを割って急冷した。続いて再び石英カプセル中に封入し、650℃で124時間均質化のためアニールを行った。その後、円盤状に切り出し、約0.3mmの厚さに圧延し、そして3mmφの大きさに打ち出し、再度650℃で7.5時間アニール、し急冷してスターティング・スペッシメン“原試料”とした。

今回の電子顕微鏡観察は、この様にして作成したスターティング・スペッシメンおよび、それを252℃で30日間、続いて、219℃で39日間アニールして急冷したものを電解研磨して作成した試料について行った。電解研磨はメチルアルコール80%、過塩素酸20%の溶液を研磨液として約0℃で行った。使用した電子顕微鏡は日本電子製JEM-2000EXおよび日立製作所製H-9000UHRである。

4. 実験結果

Fig. 1はAg-Mg合金の逆位相長周期構造の平均半周期M値の組成および温度依存を示すものです。すでに発表したデータである。⁵⁾ 23at%Mgの場合のM値の温度依存性に注目して載きたい。無秩序相から急冷し、続けて360℃で10日間アニールした場合にはM=2になる。さらに続けて300℃で15日間アニールしても同様にM=2で変わらない。一方、無秩序相から急冷し、続けて252℃で30日間アニールするとM=1.95になり、さらにアニールを続けて219℃で39日間アニールするとM値は増大しM=1.96になる。また、無秩序相から急冷し、252℃で30日間アニールした後さらにアニールを続け252℃で60日間アニールするとM=1.97₅になる(この測定結果はFig. 1には示されていない)。要するに、Ag-23at%Mg合金試料の場合には、温度により早い遅いの相違はあるけ

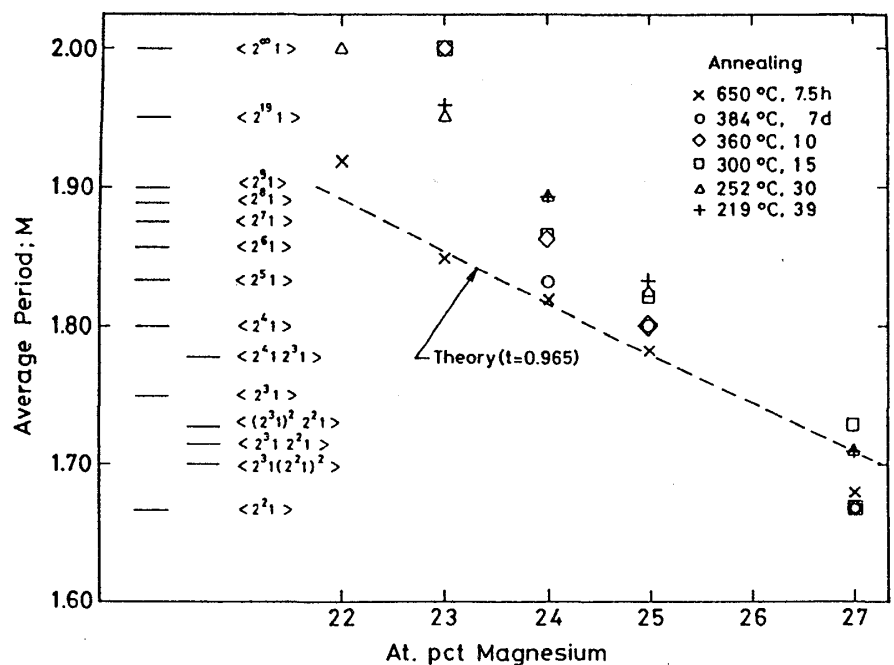


Fig.1.

れども、ロック・イン (lock-in) することなく、時間をかけさえすれば、結局は $M=2$ の整合構造になるものと思われる。従って、今回主として観察した試料、すなわち無秩序相から急冷し、 252°C で30日間アニールし、続けて 219°C で39日間アニールして得られた試料は、 $M=2$ の安定な整合相への整合化過程（秩序化過程）の途中にあるものと思われる。

ところで、 $\text{Ag}-24\text{at}\%$ および $\text{Ag}-25\text{at}\%\text{Mg}$ 合金の場合には $\text{Ag}-23\text{at}\%\text{Mg}$ 合金の場合とは異なり、温度を下げるに従いロック・インしながら整合化する傾向がみられる。同じ $\text{Ag}-\text{Mg}$ 合金で、組成を変えるとロック・インしたり、しなかったりするのは大変興味深いことである。

Fig. 2は $\text{Ag}-23\text{at}\%\text{Mg}$ 合金を 252°C で30日、続いて 219°C で39日アニールした試料から、 (110) 規則格子反射とその回りの衛星反射を用いて撮影した暗視野像とその一部の格子像である。暗視野像には約 8\AA 間隔の縞の部分が見られる。これは、暗視野像でよく観察されている逆位相境界の間隔に対応するものである。我々が注目したのは、 8\AA 間隔の縞ではなく、それ以外に見られる逆位相長周期構造 ($M=2$) の周期とほぼ同じである約 16\AA の間隔の縞である。挿入されている図は、暗視野像の中の 16\AA 間隔の縞の見える部分の格子像である。格子像を撮影するために用いた回折線は (200) までである。白く抜けた点の列が約 16\AA 間隔で並んでいるのが見られる。また白抜きの点の列の並びは同位相である。我々は白抜きの点は Mg 原子が並んでいる原子列を意味していると考え、このような像が観察されるのは、秩序化した部分と秩序化していない、あるいは秩序化が遅れている部分が層状に並んでいるためと考えた。

上に述べたような解釈が妥当であることを確認するために、Fig. 2と同じ組成、同じ熱処理をした試料から格子像、マイクロ・ディフラクション・パターンさらに格子像からの光回折パターンを撮影した。その結果をFig. 3に示す。Fig. 3の格子像には、Fig. 2の場合と同様、約 16\AA 周期の縞が同位相で並んでいるのが見られる。

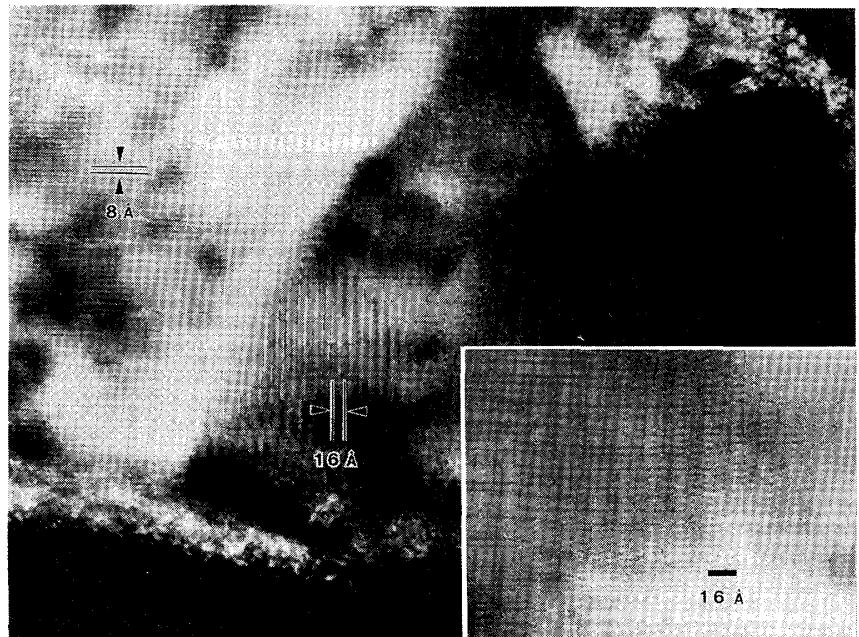


Fig. 2.

ただし、Fig. 2の場合とは異なり、白抜きの点の並びは2列ずつになっている。我々は、これをFig. 2の場合よりも秩序化が進んだ場合と考えている。ここで、格子像を撮るために用いた回折線はFig. 2の場合と同じく(200)までである。Fig. 3の格子像の左下の部分からの光回折パターンを挿入図(b)として示してある。また、試料からのマイクロ・ディフラクション・パターンを挿入図(a)として示してある。マイクロ・ディフラクション・パターンは試料上の公称 250Å の領域からのものである。光回折パターンとマイクロ・ディフラクション・パターンの両方に(010)回折斑点が極めて明瞭に見られる。この(010)回折斑点は秩序化が均質に進んでいるならば全く観測されないはずのものである。したがって秩序化した部分と秩序化していない部分が層状に周期的に並んでいる構造が実際存在することは間違いないと思われる。

前に述べたように、無秩序相から長周期構造が形成される過程は、不均質に発展する過程である。Fig. 4は、Fig. 2およびFig. 3の場合と同じ組成、同じ熱処理条件で作成した唯一個の試料から観察された秩序化

の程度の異なる格子像を4つ選び出して示したものである。

格子像を撮るために用いた回折線は(220)反射までで、

Fig. 2およびFig. 3と比較すると、より高分解能の像が得られている。図aでは、

Fig. 2で観察されたのと同様、白抜きの点が1列ずつ 16Å 周期で並んでいる。図bでは、

Fig. 3で観察されたのと同様、白抜きの点が2列ずつ 16Å 周期で並んでいる。図cでは、

白抜きの点が1列ずつ 8Å 間隔

で逆位相で並んでいる。この場合も、周期は図a, bの場合と同様に 16Å である。図dでは、秩序化がほぼ完了し、L12-s型(M=2)の逆位相長周期構造になっている。

これまでの観察結果で、秩序化の過程には、図aから図bを経由して図dへ進む場合および図aから図cを経由して図dへ進む場合の2つの経路が見いだされている。従って、図bの場合と図cの場合とは自由エネルギー的に近いものと思われる。

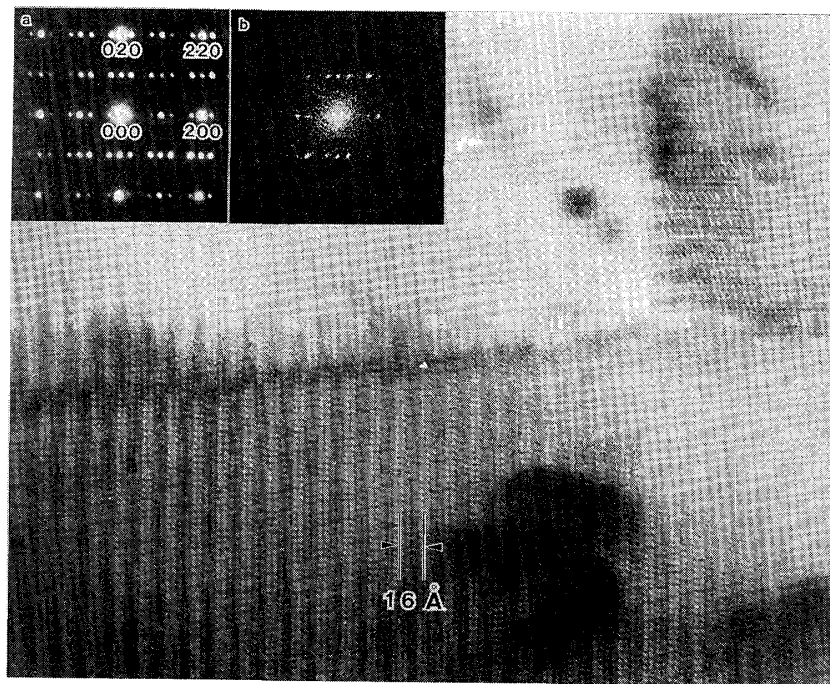


Fig. 3.

図 a, b および c において、矢印の位置で列間の間隔が狭くなっており、欠陥が存在することがわかる。この欠陥は秩序化が進んだ場合に、 $M=2$ の整合相の中に $M=1$ のドメイン、即ち、整合欠陥 (Discommensuration) をもたらす。それ故、この観察結果は、秩序化の初期の段階から、整合欠陥の現れる位置がすでに決っていることを示している。

Fig. 5 は $\text{Ag}-24\text{at}\%\text{Mg}$ 合金を 650°C で 7.5 時間アニール後、緩く焼き入れした試料からの格子像と回折パターンである。格子像を撮るために用いた回折線は (200) までである。方位の異なるそれぞれのドメインは未だ粒は小さいものの、すでに秩序化が始まっていることがわかる。即ち、規則格子斑点および衛星斑点は、鋭くなっており、また格子像には、コントラストは低いものの、白抜きの点が 1 列ずつ並んでいる領域および、2 列ずつ並んでいる領域が見られる。さらに、ここで注目して載きたいことは、周期の欠陥、すなわち秩序化が進んだ後 $M=2$ の整合相の中に $M=1$ のドメインの見いだされるべき所、の出現頻度が $23\text{at}\%\text{Mg}$ の試料の場合と較べて高いことである。このことは秩序化の初期の段階においてすでに組成 (e/a) 依存が反映された構造になっていることを示している。

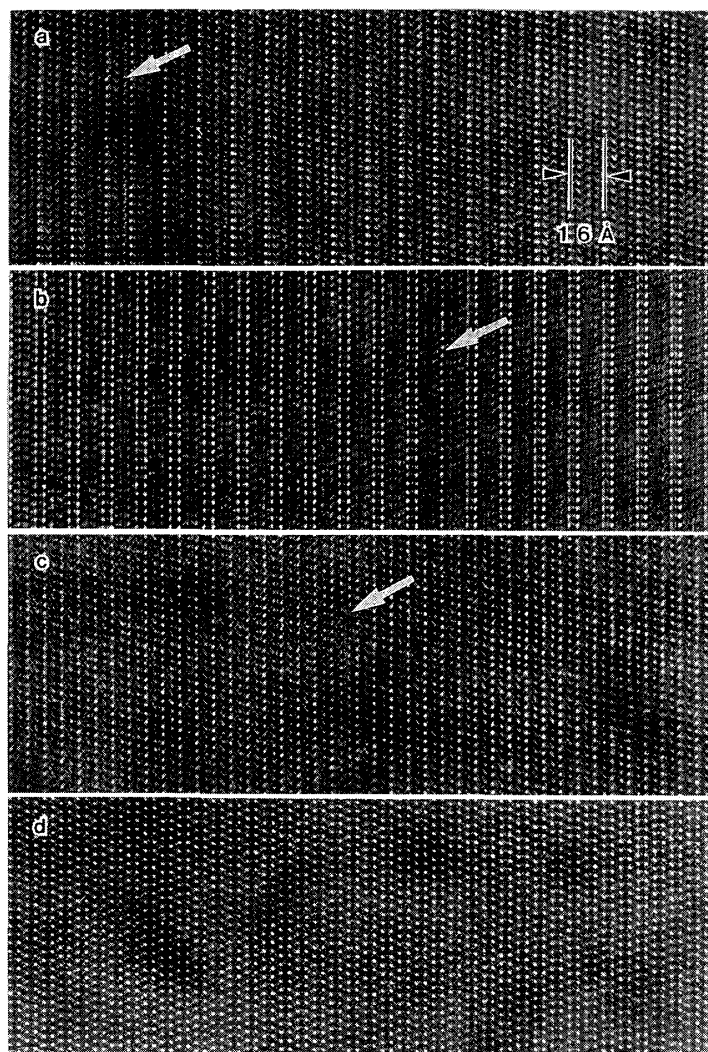


Fig. 4.

5. 考察

実験結果は以下のように要約出来る。(1) $\text{Ag}-\text{Mg}$ 合金固溶体から長周期構造が形成される秩序化過程は、秩序化した部分と秩序化していない部分が周期的に層状をなしている準安定な状態を経由して進行する。(2) 周期には秩序化の初期の段階ですでに欠陥が見られる。欠陥の密度は組成に依存し、電子の数と原子の数の比 (e/a) が増加するにつれ増加

する。この欠陥は秩序化が進むと整合欠陥になるものである。

これらの実験結果は「初めに原子面ありき」のANNNIモデルでは説明出来ないことは言うまでもない。一方、秩序-無秩序相転移温度以上の温度領域で見いだされる「ゆらぎ」も転移温度以下の温度領域で観察される逆位相長周期構造も、成因が共にFermi面効果であるとする立場からは、定性的には次のように理解出来る。

即ち、合金固溶体には熱平衡状態においてゆらぎが生じている。

Krivoglatzに従えば、秩序化が一次相転移として進む場合には、Fermi面効果により、条件によっては秩序パラメータは場所に依存し、秩序化した部分と秩序化していない部分が交互に現れる。¹⁰⁾ その場合、秩序化した部分はマイクロ・ドメインの形成という形で現れ、ドメインどうしは一定の位相及び距離関係を持って規則的に配列しようとする傾向がある。相転移温度以上の温度領域でこのような傾向をもたらす要因であるFermi面効果は、相転移温度以下の温度での秩序化の過程においても影響を及ぼしていると考えるのは自然であろう。

我々は、我々が秩序化の過程で準安定な相として見出した秩序化した部分と無秩序の部分の規則的に層状をなし

ている構造は、Fermi面効果が秩序化の過程に反映された結果と考えた。Fig. 6はこのような考えのもとに、位置エネルギー波（電子の密度の波）とAg-Mg合金の格子点の位置の関係を2次元（平面上）に表したものである。実線は電子の密度の波の山の位置を、また点線は谷の位置を示している。ここで、位置エネルギー波の波数ベクトル Q の値としては、Ag-23at%Mg合金に対して自由電子近似で得られるFermi球の半径に、Fermi面の形の球面からのずれの程度をあらわす因子（truncation factor）0.965を掛けたものを使用して

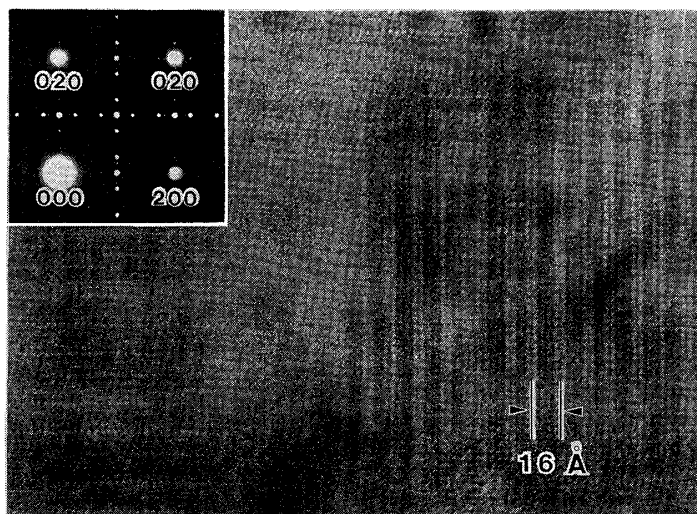


Fig.5.

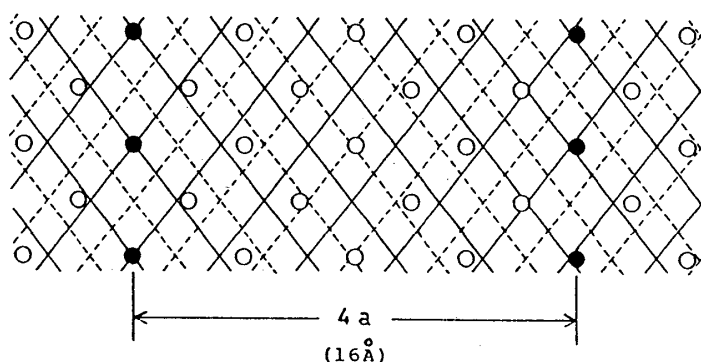


Fig.6.

いる。この図から、ほぼ 8\AA ごとに電子の密度の最も高い所、あるいは最も低い所、と格子点の位置が重なる所が出現することがわかる。このような場合に、電子の密度の最も高い所の格子点を2価のMgイオンが占め、電子の密度の最も低い所の格子点を1価のAgイオンが占めると自由エネルギー的に有利であるので、秩序化はその様な所から進行するはずである。

また、実験結果の1つである欠陥密度が組成に依存することについては、無秩序相である合金固溶体中のマイクロ・ドメインの場所的相関も、また秩序相である逆位相長周期構造におけるM値も、共にFermi面の径の大きさを通じて、組成に関係しているわけであるから、秩序化過程に組成依存が反映されることも当然と考えられる。

6. 結び

我々は、これまでにAg-Mg合金の長周期構造の組成依存性、温度依存性⁵⁾ および整合化過程の動的振舞いの観察を行ってきた。¹²⁾ さらに今回秩序化過程の観察を行ったわけであるが、これらの全過程に渡って、Fermi面効果が重要な役割を果たしていることを指摘したい。

本研究を遂行するにあたっては、里洋教授（米国、Purdue大学）、平林真教授（東北大学金属材料研究所）、太田平四郎氏（東北大学百万ボルト電子顕微鏡室）および鶴田忠正氏（日立計測エンジニアリング株式会社）の皆様に多大なお世話を戴きました。深甚なる感謝の意を表する次第です。

参考文献

- 1) H. Sato and R.S. Toth: in Alloying Behavior in Concentrated Solid Solutions, edited by T.B. Massalski (Gordon and Breach, New York, 1969) pp. 295-419.
- 2) M. Hirabayashi: Trans. JIM: Special Issue of Atom Resolution Electron Microscopy of Metallic Materials, 24 (1983), No.6 pp. 317-328.
- 3) H. Sato and R.S. Toth: Phys. Rev. 124 (1961) 1833, 127 (1962) 469.
- 4) M. Tachiki and K. Teramoto, J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 335.
- 5) Y. Fujino, H. Sato, and N. Otsuka: in Materials Problem Solving with the Transmission Electron Microscope, edited by L.W. Hobbs, K.H. Westmacott and D.B. Williams, Materials Research Society Symposium Proceeding Vol. 62 (Materials Research Society, Pittsburg, 1986), p.349.
- 6) D. de Fontaine and J. Kulik, Acta Metall. 33 (1985) 145.
- 7) R. Sinclair and G. Thomas: J. Appl. Cryst. 8 (1975) 206.
- 8) S.C. Moss: Phys. Rev. Lett. 22 (1969) 1108.

研究会報告

- 9) H.E. Cook: J. Appl. Cryst. 8 (1975) 132.
- 10) M.A. Krivoglatz: Sov. Phys. JETP 57 (1983) 205.
- 11) Y. Noda, S. Nishihara and Y. Yamada: J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1984) 4241.
- 12) Y. Fujino, H. Sato, M. Hirabayashi, E. Aoyagi and Y. Koyama: Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1012.